



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

REC'D 20 OCT 2003

WIPO PCT

Aktenzeichen: 102 40 410.0

Anmeldetag: 02. September 2002

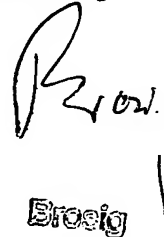
Anmelder/Inhaber: LAR Analytik und Umweltmeßtechnik GmbH,
Berlin/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoff-
bedarfs einer wässrigen Lösung für einen
Klärprozess

IPC: G 01 N 33/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Brosig

01.09.02

MEISSNER, BOLTE & PARTNER GBR
Postfach 860624
81633 München

LAR Analytik & Umweltmeßtechnik GmbH
Adalbertstraße 37/38
10179 Berlin

02. September 2002
M/LAM-028-DE
MB/HZ/hk

Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs
einer wässrigen Lösung für einen Klärprozess

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs einer wässrigen Lösung, insbesondere für einen Klärprozess.

Es ist bekannt, wässrige Lösungen, insbesondere Abwasser oder auch Frischwasser, mit dem Ziel der Bestimmung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff in einem Ofen zu verbrennen und das Verbrennungsgas geeigneten Detektoren zum Nachweis von Verbindungen zuzuführen, deren Erfassung einen Rückschluss auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff der wässrigen Lösung erlaubt. Derartige Verbrennungsvorgänge werden üblicherweise im Temperaturbereich zwischen etwa 600 und 850°C, maximal bis zu 950°C, ausgeführt. Die hierfür eingesetzten Öfen werden in der Regel mit 220 V Netzspannung betrieben und haben als Heizdrähte Ta-Drähte. Die Verbrennung erfolgt in Gegenwart eines geeigneten Katalysators und wird daher auch als thermisch-katalytischer Aufschluss bezeichnet.

Aus der DE 44 12 778 C1 ist ein Verfahren zur Analyse einer partikelhaltigen wässrigen Probe, insbesondere zur organischen Kohlenstoffbestimmung bekannt, bei dem die Probe in einen ersten Verbrennungsraum eingespritzt, dieser dann durch eine zugeordnete Heizeinrichtung auf etwas 1000°C aufgeheizt und die Probe hierdurch verdampft und verbrannt wird. Nach vollständiger Verbrennung wird die Heizeinrichtung des ersten Verbrennungsraums abgeschaltet und dieser abgekühlt, und die Verbrennungsgase werden beim Durchlaufen eines einem zweiten, horizontal verlaufenden Verbrennungsraum zugeordneten Katalysators einer Wärmebehandlung im Bereich zwischen 800°C und 950°C unterworfen. Der Verbrennungsraum wird bei dieser Anordnung durch ein L-förmiges Quarzglasrohr gebildet. Des-

BEST AVAILABLE COPY

sen Nachverbrennungsraum ist mit einem Oxidations-Katalysator, beispielsweise Kupferoxid gefüllt.

Ein weiteres Verfahren zur TOC-Bestimmung ist aus der EP 0 887 643 A1 bekannt.

5 Bei diesem Verfahren wird die Probe zunächst von einer Ausgangstemperatur unterhalb der Siedetemperatur des Wassers auf eine Verdampfungstemperatur und in einem zweiten Schritt auf eine wesentlich höhere Verbrennungstemperatur, bevorzugt im Bereich zwischen 800 und 1000 C, gebracht. Der Einsatz eines Katalysators wird in dieser Druckschrift nicht spezifiziert; dessen Notwendigkeit ergibt sich aber für den Fachmann aus der Lage des gewählten Temperaturbereiches.

Aus der DE 199 23 139 A1 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Aufschluss einer wässrigen Lösung zur Kohlenstoffgehaltsbestimmung bekannt, bei denen der Aufschluss eine katalysatorfreie Verbrennung bei einer Temperatur oberhalb von
15 1000°C, speziell oberhalb von 1200°C, einschließt.

Eine weitere wichtige Größe für die Charakterisierung der biochemischen bzw. chemischen Qualität von Wasser für Aufbereitungsprozesse – speziell von Abwasser für Klärprozesse – ist der hierfür anzusetzende Sauerstoffbedarf. Dieser wird in der
20 Praxis durch mehrere Größen charakterisiert, von denen der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_n) am längsten in der Praxis benutzt wird. Ebenso wie der sogenannte chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der erst wesentlich später Eingang in die Abwasseranalytik fand, wird dieser Parameter mittels eines komplizierten, mehrstufigen biochemischen bzw. chemischen Aufschlussverfahrens bestimmt. Eine
25 Kurzzeitbestimmung ist ausgesprochen schwierig, die Messergebnisse sind schlecht reproduzierbar und die Mikroorganismen sind anfällig für toxische Matrixbestandteile, PH-Wert-Verschiebungen und die Anhäufung hemmender Stoffwechselprodukte. Dem gegenüber liefern die standardisierten Verfahren zur CSB-Bestimmung ausgezeichnet reproduzierbare Ergebnisse, sie sind aber schlecht automatisierbar und stellen hohe Anforderungen an den Arbeitsschutz.
30

Ein unter diesem Blickwinkel vorteilhafter Parameter zur Quantifizierung der organischen Abwasserbelastung ist der totale Sauerstoffbedarf (TOD), dessen Bestim-

5 mung eine thermische Oxidation durch Verbrennung der Probe in einem Hochtemperaturreaktor einschließt. Hierbei werden neben den organischen Probeninhaltsstoffen zum Teil auch andere organische Verbindungen erfasst. In zahlreichen Untersuchungen wurde eine gute Korrelation zwischen CSB und TOD festgestellt, so dass in jüngerer Zeit verstärkt über einen Ersatz der Größe CSB durch die Größe TOD als Qualitätsparameter von Wasser/Abwasser nachgedacht wird.

15 In W.-J. Becker "Zur Bestimmung des totalen Sauerstoff-Bedarfs (TOD)", Z. f. Wasser- und Abwasser-Forschung, 12, 5/1979, 196 wird die TOD-Bestimmung genauer beschrieben, und es wird ein Überblick über die Hauptparameter der wichtigsten kommerziell verfügbaren CSB- und TOD-Abwasseranalysegeräte gegeben. Diesem Überblick ist zu entnehmen, dass die Oxidationstemperatur zumeist bei 900°C, z.T. auch bei 850°C, liegen. Der Autor der Veröffentlichung hat Messungen bei 1100°C in einem horizontalen Rohrofen vorgenommen.

20 In der JP-B-977-26111 wird eine kombinierte TOC- und TOD-Messung beschrieben, bei der die Probe in einer Verbrennungskammer bei 500°C aufgeschlossen wird.

25 Bei den bekannten katalytischen thermischen Aufschlussverfahren haben sich in der praktischen Handhabung, d.h. im Routinebetrieb von Wasseraufbereitungsanlagen, Klärwerken etc., betriebsorganisatorische Probleme bei der Handhabung der eingesetzten Katalysatoren ergeben, die durch bestimmte Probenbestandteile, speziell Metallionen bzw. -komplexe, geschädigt werden können und daher periodisch zu erneuern sind. Versäumnisse hierbei können unter Umständen zu Fehlmessungen und in deren Ergebnis zu einer Fehlsteuerung der aufgrund der Messergebnisse gesteuerten Prozesse führen.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein vereinfacht zu handhabendes Verfahren der gattungsgemäßen Art anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Die Erfindung schließt demnach den wesentlichen Gedanken ein, in Abkehr von der thermisch-katalytischen Art des Aufschlusses einen rein thermischen Aufschluss ohne Anwendung eines Katalysators vorzunehmen. Sie schließt weiter den Gedanken ein, hierzu die Verbrennungstemperatur zu erhöhen, und zwar auf Werte oberhalb von 1150°C, speziell auf einen Wert bei 1200°C.

Der Fortfall des bei bekannten Verfahren benötigten Katalysators bringt neben Kostenvorteilen – die je nach Art des Katalysators von unterschiedlicher Tragweite sind – vor allem den gewünschten betriebsorganisatorischen Vorteil, der sich aus dem Fortfall der Bevorratung mit entsprechendem Katalysatormaterial und der Planung und Ausführung einer periodischen Erneuerung des Materials ableitet, und im Zusammenhang mit der grundsätzlichen Ausschaltung einer diesbezüglich nicht sachgemäßen Handhabung der Anlage auch einen Zuverlässigkeitsgewinn. Diese Vorteile wiegen den durch die höhere Verbrennungstemperatur bedingten Nachteil eines geringfügig erhöhten Energieverbrauches bei Betrieb der Anlage bei weitem auf.

Von besonderem Vorteil ist eine Verfahrensdurchführung in einem langgestreckten und im wesentlichen vertikal angeordneten Reaktionsraum. Hierbei gelingt es in besonders vorteilhafter Weise, in der Probe enthaltene Salze am unteren Ende des Reaktionsraumes auszutragen und eine "Versalzung" des Reaktionsraumes zu verhindern. Dies spart in erheblichem Umfange Wartungsaufwand und natürlich entsprechende Kosten.

01.09.02

MEISSNER, BOLTE & PARTNER GBR

Postfach 860624
81633 München

LAR Analytik und Umweltmeßtechnik GmbH
Adalbertstraße 37/38
10179 Berlin

02. September 2002
M/LAM-028-DE
MB/HZ/hk

Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs
einer wässrigen Lösung für einen Klärprozess

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs, TOD oder CSB, einer wässrigen Lösung, insbesondere von Abwasser, insbesondere für einen Klärprozess, wobei eine Probe der wässrigen Lösung durch Verbrennung aufgeschlossen wird,

5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
die Verbrennung ohne Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur oberhalb von 1150°C, insbesondere bei 1200°C, ausgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
10 g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
die Verfahrensdurchführung in einem langgestreckten und im wesentlichen vertikal ausgerichteten Reaktionsraum, dem die wässrige Lösung in einem oberen Bereich zugeführt wird.

15

01.09.03

Zusammenfassung

Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs, TOD oder CSB, einer wässrigen Lösung, insbesondere von Abwasser, für einen Klärprozess, wobei eine Probe der

5 wässrigen Lösung durch Verbrennung aufgeschlossen wird, wobei die Verbrennung ohne Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur oberhalb von 1150°C, insbesondere bei 1200°C, ausgeführt wird.